Ueber die Einwirkung von Phenyl-i-cyanat auf organische Aminosäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Georg Zitelmann

aus Berlin.

ACAD. ERLANGEN BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Mai 1903.

Berlin.

Buchdruckerei von Heinrich Zitelmann.

1903.

174

Ueber die Einwirkung von Phenyl-i-cyanat auf organische Aminosäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Georg Zitelmann

aus Berlin.

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Mai 1903.

Berlin.

Buchdruckerei von Heinrich Zitelmann.

1903.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. C. Paal.
Dekan: Herr Professor Dr. E Wiedemann.

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549826_0013

Allgemeiner Teil.

Phenyl-i-cyanat reagiert mit primären und sekundären Aminokohlenwasserstoffen glatt unter Bildung der entsprechenden phenylierten Harnstoffe, mit Aminosäuren dagegen wurde eine im gleichen Sinne verlaufende Reaktion nur selten beobachtet.

So erhielt zwar B. Kühn[1]) aus Phenyl-i-cyanat und m-Aminobenzoesäure m-Phenylureidobenzoesäure:

$$C_6H_5NCO + NH_2C_6H_4COOH = \begin{matrix} & NH\cdot C_6H_5 \\ CO & \\ & NH\cdot C_6H_4COOH \end{matrix}$$

Mit α-Aminopropionsäure dagegen ein Gemenge von Diphenylharnstoff und Methylphenylhydantoin, aus welchem er erst durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge zu der gesuchten α-Phenylureidopropionsäure gelangte.

Nach Gumpert[2]) giebt Phenyl-i-cyanat mit Anthranilsäure ebenfalls nicht o-Phenylureidobenzoesäure, sondern o-Amidobenzoyldiphenylharnstoff.

C. Paal[3]) hat nun gefunden, dass diese Reaktion ebenfalls glatt und mit fast quantitativer Ausbeute

[1]) Ber. d. chem Ges. XVII. 2880.
[2]) Journ. f pr. Ch. (2) 32. 292.
[3]) Ber. d. chem. Ges. XXVII. 1. 974.

verläuft, wenn man das Phenyl-i-cyanat auf die Alkalisalze der Aminosäuren in wässriger Lösung einwirken lässt. Es entstehen hierbei zunächst die Alkalisalze der entsprechenden Phenylureidosäuren neben etwas Diphenylharnstoff, der sich durch Filtration leicht entfernen lässt. Zersetzt man diese Salze mit Mineralsäuren, so erhält man die freien Phenylureidosäuren in den meisten Fällen als in Wasser schwer lösliche, reine, gut krystallisierende Körper.

$$NH_2 \cdot R \cdot COOMe + C_6H_5NCO = CO\begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot R \cdot COOMe \end{cases}$$

Der fast stets als Nebenprodukt auftretende Diphenylharnstoff entsteht durch Einwirkung des Alkalis auf Phenyl-i-cyanat.

$$2C_6H_5NCO + 2NaOH = CO\begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases} + Na_2CO_3$$

C. Paal (l. c.) erhielt so aus Phenyl-i-cyanat und Glycocoll Phenylureidoessigsäure, mit α-Alanin α-Phenylureidopropionsäure, mit Anthranilsäure o-Phenylureidobenzoesäure und mit m-Amidobenzoesäure m-Phenylureidobenzoesäure.

Schon früher hatte W. Markwald[1]) beobachtet, dass Senföle ebenfalls nur dann glatt mit aliphatischen Aminosäuren reagieren, wenn diese in Form ihrer Alkalisalze zur Verwendung gelangen. Er erklärt dieses merkwürdige Verhalten durch Annahme einer in den freien Säuren vorhandenen inneren Salzbildung im Sinne der Formel

$$R\,CH\begin{cases} NH_3 \\ CO \end{cases}\!\!\!>O$$

[1]) Ber. d. chem. Ges. XXIV. 3278.

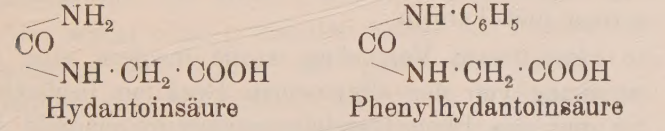
In alkalischer Lösung wird diese Bindung natürlich aufgehoben und erst dadurch die Aminogruppe reaktionsfähig. Diese Erklärung darf man wohl mit Hinblick auf das gleiche Verhalten der Aminosäuren gegen Phenyl-i-cyanat als sehr wahrscheinlich bezeichnen.

C. Paal und F. Ganser[1]) zeigten dann die Allgemeinheit der Reaktion durch weitere Versuche mit den drei isomeren Aminozimmtsäuren, ferner der Sulfanilsäure als Repräsentant der Aminosulfonsäuren, und der sekundären Aminosäure Sarcosin. Sie erhielten dabei glatt o-, m- und p-Phenylureidozimmtsäure, Phenylureidobenzolsulfosäure und a. b-Phenylmethylureidoessigsäure.

E. Fischer[2]) stellte ferner gelegentlich einer Arbeit über die Spaltung racemischer Aminosäuren in die optisch aktiven Componenten Phenyl-i-cyanat-r-Leucin und in Gemeinschaft mit A. Mouneyrat[3]) bei der gleichen Arbeit Phenyl-i-cyanat-r-Phenylalanin dar.

Sie wählten diese einfachere, wenn auch nicht ganz zutreffende Nomenklatur, um die zu Grunde liegenden Aminosäuren deutlicher erkennen zu lassen.

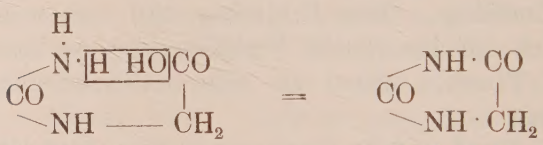
Letzterem Forscher[4]) gelang es dann die Phenylureidosäuren in Phenylhydantoine zu verwandeln. Phenylureidoessigsäure z. B. ist nämlich nichts anderes als Phenylhydantoinsäure, wie aus den folgenden Formeln deutlich ersichtlich ist:



Hydantoinsäure — Phenylhydantoinsäure

[1]) Ber. d. chem. Ges. XXVIII. 3228.
[2]) Ber. d. chem. Ges. XXXIII. 2381.
[3]) Ber. d. chem. Ges. XXXII. 2386.
[4]) Ber. d. chem. Ges. XXXIII. 2393.

Da nun die Hydantoinsäure selbst sehr leicht durch Wasserabspaltung in Hydantoin übergeht:



Hydantoinsäure Hydantoin

so versuchte er ein gleiches mit den Phenylureidosäuren und gelangte so, und zwar durch einfaches Eindampfen der Säuren mit 25% Salzsäure, zum Phenylhydantoin bezw. substituierten Phenylhydantoinen. Er erhielt Phenylhydantoin aus Phenylureidoessigsäure, Phenylmethylhydantoin aus α-Phenylureidopropionsäure, Phenylaethylhydantoin aus Phenylureidobuttersäure, Phenylisobuthylhydantoin aus Phenyl-i-cyanat-r-Leucin, und endlich Phenylbenzylhydantoin aus Phenyl-i-cyanat-r-Alanin.

E. Fischer und Leuchs[1]) stellten kürzlich aus den von ihnen synthetisch erhaltenen Serin und Isoserin (Aminooxypropionsäuren) die entsprechenden Phenyl-i-cyanatverbindungen her.

In der vorliegenden Arbeit ist nun versucht worden, einige weitere Phenylureidosäuren herzustellen und dieselben in Hydantoine zu verwandeln.

Es wurden erhalten: Phenylureidobernsteinsäuremonamid aus Phenyl-i-cyanat und Asparagin, Phenylureidoaethylsulfonsäure aus Phenyl-i-cyanat und Taurin, α-p-Oxybenzyl γ-Phenylhydantoinsäure aus Phenyl-i-cyanat und Tyrosin

Bei diesen Versuchen wurde insofern eine Abweichung von der allgemeinen Reaktion beobachtet, als nur das Phenylureidobernsteinsäuremonamid sich als schwer löslich in Wasser erwies, während die sehr leicht lösliche Phenylureidoaethylsulfonsäure nur

[1]) Ber. der chem. Ges XXXV. 3787.

über ihr Baryumsalz und die ebenfalls ziemlich leicht lösliche Phenyloxybenzylhydantoinsäure zwar direkt, jedoch nur in geringer Ausbeute gewonnen werden konnte. Letztere zeigte ausserdem eine sehr grosse Neigung, schon in wässriger Lösung Wasser abzuspalten und in Hydantoin überzugehen, eine Eigenschaft, die sie mit der Phenylureidobernsteinsäure teilt, deren Darstellung aus Phenyl-i-cyanat und Asparginsäure sich infolgedessen als untunlich erwies.

Andererseits zeigte es sich, dass die Hydantoine, wie schon A. v. Baeyer[1]) beim Hydantoin selbst beobachtet hatte (er gelangte durch Behandlung des Hydantoins mit Barytwasser zur Hydantoinsäure), beim Erwärmen mit wässrigen Alkalien in ihre Hydantoinsäuren übergehen, und konnte so aus der Phenylhydantoinessigsäure die Phenylureidobernsteinsäure erhalten werden.

Die Verwandlung in Hydantoine gelang glatt bei dem Phenylureidobernsteinsäuremonamid bezw. der Phenylureidobernsteinsäure und der Phenyloxybenzylhydantoinsäure, wirklichen Hydantoinsäuren, die aus α-Aminocarbonsäuren hervorgegangen sind. Versuche dagegen, ähnliche Körper mit ringförmiger Bindung durch Wasserabspaltung aus der Phenylureidoaethylsulfonsäure und der bereits früher von C. Paal[2]) erhaltenen m-Phenylureidobenzoesäure zu gewinnen, schlugen fehl.

Die Beobachtung der spezifischen Drehung einiger Aminosäuren und ihrer Phenyl-i-cyanatverbindungen in der weiter oben erwähnten Arbeit von Fischer und Mouneyrat gab Anlass, die spezifische Drehung der Phenylureidobernsteinsäure und ihres Monamids, sowie der Phenylhydantoinessigsäure zu bestimmen.

Beachtenswert ist hierbei der Uebergang zur

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 130 p. 160.

[2]) Ber. d. chem. Ges. XXXII. 979.

Rechtsdrehung nach dem Eintritt der Phenyl-i-cyanatgruppe, eine Beobachtung, die mit der der ebengenannten Forscher, die ebenfalls für die Phenyl-i-cyanatverbindung des α-Alanins eine starke Zunahme der Rechtsdrehung gegenüber dem Alanin selbst festgestellt haben, übereinstimmt.

Noch auffallender ist ferner die sehr bedeutende Linksdrehung des Hydantoinkörpers, über deren optische Eigenschaften noch kein Beobachtungsmaterial vorliegt.

Nachstehend sind die Resultate der optischen Bestimmungen mit dem von Armand Becker[1]) für Asparagin in alkalischer Lösung gefundenen Wert zusammengestellt.

Asparagin	Phenylureidobernsteinsäuremonamid	Phenylureidobernsteinsäure	Phenylhydantoinessigsäure.
— 8,640	+ 21,66°	+ 5,70°	— 52,05°

Die den vorstehend erwähnten Phenylureidosäuren zu Grunde liegenden Aminosäuren sind zum grossen Teil als Endglieder der Spaltungsprodukte der Eiweissarten erhalten worden. Es lag daher nahe, auch auf die durch Säure- oder Alkaliwirkung entstehenden hochmolekularen Spaltungsprodukte, die Albumosen, Peptone u. s. w., Phenyl-i-cyanat einwirken zu lassen, um so, wenn man nicht gar zu krystallinischen Verbindungen gelangen konnte, durch entsprechende Aenderung der elementaren Zusammensetzung eine Harnstoffbildung und damit das Vorhandensein primärer und sekundärer Aminoreste nachzuweisen. Die Anwesenheit von Carboxylgruppen in Peptonen hat C. Paal[2]) durch die Darstellung von Aethylestern

[1]) Ber. d. chem. Ges. XIV, 1028.
[2]) Ber. d. chem. Ges. XXV, 1208.

der Peptonchlorhydrate, welche schon beim Kochen mit Wasser wieder verseift werden, nachgewiesen. Ebenso gelang es ihm[1]) festzustellen, dass die Peptone gleichzeitig basische und saure Eigenschaften besitzen, indem er ein wasserlösliches schwefelsaures Albuminpeptonblei darstellte.

O. Löw[2]) erwähnt ferner, dass durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Peptone $^1/_3$ des Stickstoffs eliminiert wird, welcher demnach in der Aminoform vorhanden gewesen sein muss.

Im Anschluss hieran liess C. Paal[3]) salpetrige Säure in Form ihres Silbersalzes auf Glutinpeptonchlorhydrat einwirken.

Hierbei konnte durch Entwicklung von Stickstoff das Vorhandensein von primär gebundenen Stickstoff, weiter aber durch Bildung eines Nitrosamins, des Desamidonitrosoglutinpeptons, das ein beständiges Chlorhydrat lieferte, also noch stark basische Eigenschaften besass, auch sekundär und tertiär gebundener Stickstoff nachgewiesen werden.

Auch G. Schiff[4]) hat ungefähr gleichzeitig mittelst salpetriger Säure aus Eiereiweiss unter Stickstoffentwicklung Desamidoalbumin erhalten.

Die Annahme, dass die erwähnten Spaltungsprodukte hochmolekulare Aminosäuren seien, war also wahrscheinlich, und in der Tat gelang es dann Zühl[5]) durch Einwirkung von Phenyl-i-cyanat auf Peptonchlorhydrat Harnstoff darzustellen

Ebenso erhielten E. Merkel[6]) aus Peptonen und

---

[1]) Ber. d. chem Ges. XXVII, 1840.
[2]) Jorn. f. pr. Ch XXI, N. F. 134.
[3]) Ber. d. chem. Ges. XXIX, 1086.
[4]) Ber. d. chem. Ges. XXIX, 1354.
[5]) Diss. Erlangen, 1898.
[6]) Diss. Erlangen, 1901.

Albumosen des Eieralbumins und W. Fuchs[1]) aus Glutinpeptonchlorhydrat und reinem α-und β-Glutinpepton Harnstoffe.

Sehr interessante Spaltungsprodukte erhielt C. Paal[2]) durch Einwirkung von Alkalien. Er fand, dass sich die Eiweisskörper in der Wärme durch verdünnte, aetzende Alkalien bis auf einen geringen Rest lösen, dass sich dann aber beim Ansäuern ein erheblicher Teil der als Alkalisalze in Lösung befindlichen Spaltungsprodukte wieder ausscheidet.

Dieser Niederschlag lässt sich auch durch langdauernde Behandlung mit Natronlauge nur unvollständig in wasserlösliche Produkte überführen. Zur einfacheren Bezeichnung nennt er das durch Säuren ausfällbare Produkt Protalbinsäure, den in Lösung bleibenden, albumosenartigen Teil, Lysalbinsäure. Beide Produkte werden durch Dialyse gegen Wasser fast vollständig aschefrei erhalten. Diese Säuren sind dadurch besonders interessant, dass mit ihrer Hülfe eine Darstellung colloidaler Metalle, sowie deren Hydrooxyde und Salze ermöglicht wird[3]).

Zu letzterem Zwecke hat P. Elten[4]) die Protalbin- und Lysalbinsäure des Caseins dargestellt und untersucht.

Um nun diese ausgesprochenen Säuren ebenfalls als Aminosäuren zu charakterisieren, wurde sowohl die Protalbinsäure wie die Lysalbinsäure des Caseins der Behandlung mit Phenyl-i-cyanat unterworfen.

Durch Vergleichen der elementaren Zusammensetzung der so erhalten Körper mit der der Säuren

[1]) Diss. Erlangen, 1902.

[2]) Ber. d. chem. Ges. XXXV, 2195.

[3]) C. Paal, Ber. d. chem. Ges. XXXV, 2206, 2219, 2224, 2236.

[4]) Diss. Erlangen, 1901.

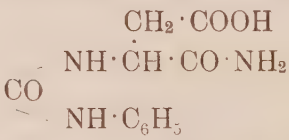
ergiebt sich deutlich der Eintritt der Phenyl-i-yanat-gruppe. Damit ist die Anwesenheit primärer und sekundärer Aminoreste auch in diesen neuen Spaltungsprodukten erwiesen.

Krystallinische Körper konnten freilich weder hierbei noch bei den weiter oben angeführten Versuchen beobachtet werden.

Experimenteller Teil.

I. Phenyl-i-cyanat und Asparagin.

Phenylureidobernsteinsäuremonamid.



Zur Darstellung dieses Körpers wurden 1 Mol. (7,5 gr) Asparagin mit 1 Mol. (2,2 gr) Natriumhydroxyd in 70 gr Wasser gelöst und unter Schütteln und guter Kühlung langsam 1 Mol. (6,2 gr) Phenyl-i-cyanat zugegeben. Die Lösung wurde durch Filtration von dem nebenher entstandenen Diphenylharnstoff getrennt und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Das Phenylureidobernsteinsäuremonamid schied sich als weisses, voluminöses Krystallpulver ab. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert bildet es schön ausgebildete prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 164°. Die Ausbeute betrug 11 gr.

Die Bestimmung der optischen Drehung dieses und der folgender Körper wurden mit einem Polarisationsapparat nach Landold von der Firma Schmidt & Haensch (Berlin) ausgeführt. Das Phenylureidobernsteinsäuremonamid erwies sich als rechts drehend in alkalischer Lösung und zwar wurden für $[\alpha]_D^{16^0}$ + 21,66° gefunden.

Gewicht der Gesamtlösung 16,3708 g enthaltend 1,4244 g Substanz und 5,8 ccm Normal-Natronlauge.

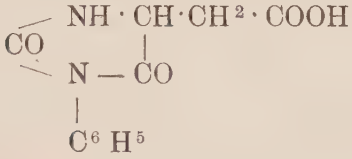
Spez. Gew. bei $16^0 = 1{,}040$.

Prozentgehalt der Lösung = 8,7 %.

Drehung im 2 dcm Rohr bei Natriumlicht und $16^0 + 3{,}92^0$.

Mithin $[\alpha]_D^{16^0} + 21{,}66^0$.

Phenylhydantoinessigsäure.



Zur Darstellung dieser Säure wurde das Phenylureidobernsteinsäuremonamid mit 25 % Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit schied sich die neue Säure in Form schöner langer Prismen ab, die aus heissem Wasser umkrystallisiert wurden. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Säure löst sich leicht in Aceton und Essigaether, schwerer in Wasser und Alkohol, nicht dagegen in Aether, Ligroin, Chloroform und Benzol.

Schmelzpunkt 228 °.

Analyse:

0,2164 g gaben 0,4459 g CO_2 und 0,0836 g H_2O

0,1104 g gaben bei 733 mm Druck und 10,5° 11,8 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_4$
C 56,19 %	56,41 %
H 4,29 %	4,27 %
N 12,28 %	11,96 %

Die alkalische Lösung der Säure dreht die Ebene des polarisierten Lichtes stark nach links. Auf die spezifische Drehung berechnet wurden — 52,05° gefunden.

Gesamtgewicht der Lösung 15,5932 g enthaltend: 1,3286 g Substanz und 6,5 ccm Norm. Natronlauge.

Prozentgehalt der Lösung = 8,52 %.

Spez. Gewicht = 1,043 bei 16°.

Drehung bei 16° und Natriumlicht im 2 dcm Rohr = — 9,25°.

Mithin $[\alpha]_D^{16°} = -52{,}05°$.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die Säure in Natronlauge gelöst und die mit Salpetersäure genau neutralisierte Flüssigkeit mit Silbernitratlösung versetzt. Es entstand ein käsiger Niederschlag, der nach dem Trocknen direkt zur Analyse verwandt wurde, da er sich bei einem Versuch, ihn umzukrystallisieren, sofort unter Reduktion zersetzte.

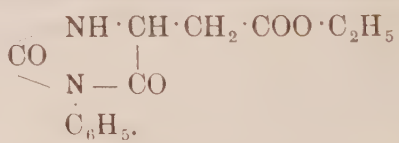
Analyse:

0,1803 g. gaben 0,0566 g Silber.

Gefunden: 31,39 % Ag.

Berechnet für $C_{11}H_9N_2O_4Ag$ = 31,67 % Ag.

Phenylhydantoinessigsäureaethylester.



In die alkoholische Lösung der Phenylhydantoinessigsäure wurde gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet und die Flüssigkeit dann eine Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Schliesslich wurde die überschüssige Salzsäure durch Natriumcarbonat entfernt, die Flüssigkeit eingedunstet und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute war befriedigend. Der Phenylhydantoinessigsäureaethylester bildet weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 122°, die sich leicht in Alkohol, Essigaether, Chloroform und Aceton, schwer

in Wasser Aether und Benzol lösen, in Ligroin aber unlöslich sind.

Analyse:

0,1964 g gaben 0,4300 g CO_2 und 0,0934 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O_4$
C 59,71%	59,54%
H 5,28%	5,34%

II. Phenyl-i-cyanat und Asparaginsäure.

Es wurden 1 Mol (3,3 g) Asparaginsäure mit Hilfe 2 Mol (2 g) Natriumhydrooxyd in Wasser gelöst und in der oben beschriebenen Weise 1 Mol (3 g) Phenyl-i-cyanat hinzugegeben. Das Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und, da sich die erwartete Phenylureidobernsteinsäure nicht abschied, mit Aether ausgeschüttelt. Die aetherische Lösung wurde über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum eingedunstet. Es hinterblieb eine sich stark aufblähende, klebrige, amorphe Masse, die trotz mehrtägigem Stehen im Vacuum sich nicht völlig vom Aether befreien liess. Sie wurde daher wieder in Wasser gelöst und auf dem Wasserbade eingeengt. Als Rückstand wurde eine syrupartige Flüssigkeit erhalten, die sich mit Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, Essigsäure und Essigester mischen liess, dagegen nur schwer in Ligroin, Benzol und Chloroform löslich war.

Bei längerem Stehen im Vacuum erstarrte die Flüssigkeit zu kleinen, nadelförmigen Krystallen, die bei 226—228° schmolzen und sich durch die Analyse als Phenylhydantoinessigsäure erwiesen.

Analyse:

0,1870 g gaben 0,3880 g CO_2 und 0,0710 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_4$
C 56,54%	56,41%
H 4,22%	4,27%

Die Phenylureidobernsteinsäure hatte also ein Mol. Wasser abgespalten.

Bei einem weiteren Versuch wurde eine möglichst concentrierte Lösung von, wie oben angegeben, hergestelltem Phenylureidobernsteinsaurem Natrium mit verdünnter Schwefelsäure in einer Kältemischung versetzt. Hierbei schied sich eine geringe Menge kleiner Krystalle ab, die bei 120—130° schmolzen. Ihre Lösung in heissem Wasser erstarrte beim Erkalten zu einer Gallerte, die nach längerem Stehen krystallinisch wurde.

Die Elementaranalyse des Körpers gab Werte die zwischen denen für Phenylureidobernsteinsäure und Phenylhydantoinessigsäure berechneten lagen, er war also wohl als ein Gemisch beider anzusprechen.

Analyse:

0,2063 g gaben 0,4055 g CO_2 und 0,0797 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O_5$	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_4$
C	53,62%	52,38%	56,41%
H	4,29%	4,76%	4,27%

Da sich die Säure so nicht rein erhalten liess, wurde versucht, wenigstens ihre Salze darzustellen.

Zu diesem Zwecke wurde die, wie weiter oben angegeben, als syrupartige Flüssigkeit erhaltene Säure in Barytwasser gelöst, das überschüssige Baryum mit Kohlensäure ausgefällt, die Lösung dann eingeengt und mit Alkohol versetzt. Das Phenylureidobernsteinsaure Baryum schied sich als weisses amorphes Pulver ab. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser.

Analyse:

Es gaben 0,3596 g bei 105° getrocknet 0,0154 g Wasser ab.

0,5792 g gaben 0,3322 g $BaSO_4$.

Gefunden: 4,28% H_2O und 33,72% Ba.

Berechnet für $C_{11}O_5N_2H_{10}Ba + H_2O$ = 4,44% H_2O und 33,82% Ba.

Das Silbersalz, das durch Zersetzen des Natriumsalzes der Säure mit Silbernitrat darzustellen versucht wurde, war ein sehr leicht zersetzliches, weisses, sich schnell braun färbendes, amorphes Pulver. Die Analysen ergaben 43,14 und 43,68% Ag, während 46,38% der Berechnung entsprechen würden.

Ein dem eben erwähnten Phenylureidobernsteinsaurem Baryum gleichzusammengesetztes Salz wurde bei einem Versuch, das Baryumsalz der Phenylhydantoinessigsäure darzustellen, erhalten. Die Säure wurde in Barytwasser gelöst, das überschüssige Baryum in der Siedehitze mit Kohlensäure ausgefällt, die Lösung dann eingeengt und mit Alkohol gefällt. Das so erhaltene Baryumsalz hatte gleiches Aussehen, Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem aus Phenylureidobernsteinsaurem Natrium erhaltenen.

Analyse:

0,2296 g gaben bei 105° 0,0097 g H_2O ab.

Gefunden: 4,22% H_2O.

Berechnet für $C_{11}O_4N_2H_{10}Ba + H_2O$ = 4,44% H_2O.

0,2198 g der wasserfreien Substanz gaben 0,1334 g Ba SO_4.

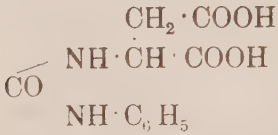
Gefunden: 35,68% Ba.

Berechnet für $C_{11}O_4N_2H_{10}Ba$ = 35,40% Ba.

Dem Phenylhydantoinessigsaurem Baryum würden 22,72% Ba entsprechen.

Es hatte also anscheinend unter Einwirkung des Alkalis eine Sprengung des Hydantoinringes unter Rückbildung der Phenylureidobernsteinsäure stattgefunden, eine Annahme, die durch die folgende Darstellung der Phenylureidobernsteinsäure aus der Phenylhydantoinessigsäure ihre Bestätigung fand.

Phenylureidobernsteinsäure.



1 Mol. Phenylhydantoinessigsäure wurde mit 2 Mol. Natronlauge auf dem Wasserbade $^1/_4$ Stunde lang erhitzt und die wieder erkaltete Lösung mit einer berechneten Menge Salzsäure zersetzt. Die Phenylureidobernsteinsäure schied sich langsam in kleinen, wetzsteinförmigen Krystallen ab, die bei 183° schmelzen. Die Säure löst sich ziemlich schwer in Wasser, Alkohol, Aceton und Benzol, etwas leichter in Aether und Essigester, dagegen nicht in Ligroin und Chloroform. Sie liess sich aus heissem Wasser umkrystalisieren, jedoch fand schon hierbei eine teilweise Rückbildung zur Phenylhydantoinessigsäure statt, deren zu Büscheln vereinigte Nadeln, dann den Drusen der kleinen Wetzsteine aufsassen.

Zur Analyse wurde daher die nicht umkrystallisierte, über Chlorcalcium getrocknete Substanz verwendet.

Analyse:

0,1406 g gaben 0,2682 g CO_2 und 0,0598 g H_2O.

0,1168 g gaben bei 746 mm Druck und 14° 11,4 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O_5$
C 52,02%	52,38%
H 4,72%	4,76%
N 11,27%	11,11%

Die Bestimmung der optischen Drehung der Phenylureidobernsteinsäure wurde in der Weise ausgeführt, dass 2,118 g Phenylhydantoinessigsäure mit 2 Mol. Natronlauge auf dem Wasserbade $^1/_4$ Stunde erhitzt wurden. Die so erhaltene alkalische Lösung der Phenylureidobernsteinsäure ergab die spezifische Drehung + 5,70°.

Gewicht der Gesammtlösung 21,0826 g enthaltend 2,2815 g Substanz (berechnet auf $C_{11}H_{12}N_2O_5$) und 18,2 ccm Normalnatronlauge.

Prozentgehalt der Lösung = 10,82%.

Spez. Gewicht bei 16° = 1,069.

Drehung bei 16° und Natriumlicht im 2 dcm Rohr + 1,32°.

Mithin $[\alpha]_D^{16^0} = + 5{,}70^0$.

III. Phenyli-i-cyanat und Taurin.

Phenylureidoaethylsulfonsäure.

$$CO \begin{cases} NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot OH \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$$

Da sich die Säure als sehr leicht löslich erwies, konnte sie nicht, wie die analogen Körper, durch Zersetzen des Natriumsalzes erhalten werden. Es wurde zunächst das schwerlösliche Baryumsalz dargestellt.

Zu diesem Zwecke wurden 1 Mol. Taurin und 1 Mol Natriumhydrooxyd in Wasser gelöst und diese Lösung mit 1 Mol. Phenyl-i-cyanat bis zum Verschwinden des scharfen Geruches geschüttelt. Die Flüssigkeit wurde von dem nebenbei entstandenen Diphenylharnstoff abfiltriert, mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert und unter guter Kühlung mit Chlorbaryumlösung im Ueberschuss versetzt. Das Baryumsalz der Phenylureidoaethylsulfonsäure fiel sogleich als voluminöse, weisse Masse neben etwas Bayumcarbonat aus. Es wurde abfiltriert, mit wenig Eiswasser nachgewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Es bildet weisse, glänzende Blättchen, die 1,5 Moleküle Krystallwasser enthalten.

Analyse:

0,2227 g gaben bei 130° getrocknet 0,096 g H_2O ab.

Gefunden: 4,31% H_2O.

Berechnet für $(C_9H_{11}N_2O_4S)_2Ba + 1{,}5\ H_2O$ = 4,15% H_2O

0,2126 g der getrockneten Substanz gaben 0,0802 g $BaSO_4$.

Gefunden 22,17% Ba.

Berechnet für $(C_9H_{11}N_2O_4S)_2Ba$ = 21,99% Ba.

Zur Darstellung der freien Säure wurde das Baryumsalz in heissem Wasser gelöst und das Baryum mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, wobei ein Ueberschuss an Säure sorgfältig vermieden wurde. Die Flüssigkeit wurde eingedunstet und erstarrte in Vacuum über Schwefelsäure zu einer Masse mikrokrystallinischer Nädelchen, die sich in jedem Lösungsmittel lösten. Zersetzungspunkt ca. 175°.

Analyse:

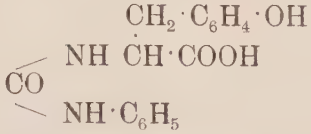
0,1734 g gaben 0,2808 g CO_2 und 0,0762 g H_2O.
0,1338 g gaben bei 732 mm Druck und 11° 13,6 ccm N
0,1574 g gaben 0,1534 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{12}N_2SO_4$
C 44,16%	44,26%
H 4,88%	4,92%
N 11,66%	11,47%
S 13,37%	13,10%

Ferner wurde versucht, aus dieser Säure durch Wasserabspaltung zu einer hydantoinähnlichen Verbindung zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde die Säure mit Salzsäure verschiedener Concentration abgedampft, mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad und im Bombenrohr erhitzt, mit Essigsäureanhydrid am Steigrohr gekocht. Bei allen diesen Versuchen wurde die Säure entweder nicht verändert, oder aber es trat vollständige Zersetzung ein.

IV. Phenyl-i-cyanat und Tyrosin.

α-p-Oxybenzyl-γ-Phenyl-Hydantoinsäure.



1 Mol (0,9 g) Tyrosin wurde mit 2 Mol. (0,5 g) Natriumhydrooxyd in wenig Wasser gelöst und unter Schütteln und guter Kühlung langsam 1 Mol. (0,6 g) Phenyl-i-cyanat zugegeben. Nachdem der Geruch nach letzterem verschwunden war, wurde die Flüssigkeit von dem nebenher entstandenen Diphenylharnstoff abfiltriert und unter starker Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Hierbei musste jede Bewegung der Flüssigkeit nach Möglichkeit vermieden werden, da sich die neue Säure sonst in harzartigen Massen abschied, während sie so in kleinen Nädelchen langsam krystallisierte. Die Säure konnte aus heissem Wasser umkrystallisiert werden, wobei zu Büscheln vereinigte Prismen erhalten wurden, doch waren die Verluste durch Verharzung sehr gross, auch zeigte diese Säure, wie die analoge Phenylureidobernsteinsäure, eine grosse Neigung 1 Molekül Wasser abzuspalten und in das nachfolgend beschriebene Hydantoin überzugehen. Die α-p-Oxybenzyl-γ-Phenyl-Hydantoinsäure löst sich leicht in Alkohol, Aether, Essigaether und Ligroin, schwerer in Wasser, Aceton und Chloroform.

Sie schmilzt bei 104° und enthält ½ Molekül Krystallwasser.

Analyse:

0,2374 g gaben 0,5408 g CO_2 und 0,1211 g H_2O.

0,2063 g gaben bei 729 mm Druck und 17,5° 17,4 ccm N.

0,2820 g gaben bei 100° im Wasserbadtrockenschrank getrocknet 0,0082 g Wasser ab.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_4 + {}^1/_2H_2O$
C 62,12 %	62,13 %
H 5,66 %	5,82 %
N 9,33 %	9,06 %
H_2O 2,91 %	2,91 %

Zur Darstellung des Baryumsalzes wurde die Säure in Barytwasser gelöst, das überschüssige Baryum mit Kohlensäure ausgefällt und das Filtrat hiervon eingeengt. Auf Zusatz von Alkohol schied sich das Salz in zu Büscheln vereinigten Nadeln aus. Das α-p-Oxybenzyl-γ-Phenyl-Hydantoinsaure Baryum enthält 6 Moleküle Krystallwasser.

Analyse:

0,1845 g gaben bei 105° getrocknet 0,0238 g Wasser ab.

Gefunden 12,90 % H_2O.

Berechnet für $(C_{16}H_{15}N_2O_4)_2Ba + 6\ H_2O = 12,69\%$.

0.1607 g der wasserfreien Substanz gaben 0,0501 g $BaSO_4$.

Gefunden 18,33 % Ba.

Berechnet für $(C_{16}H_{15}N_2O_4)_2\ Ba = 18,63\ \%$ Ba.

Das Silbersalz wurde in der Weise erhalten, dass die mit Salpetersäure neutralisierte, alkalische Lösung der Säure mit Silbernitratlösung versetzt wurde, wobei es als weisser, voluminöser, käsiger Niederschlag sofort ausfiel.

Das α-p-Oxybenzyl-γ-Phenyl-Hydantoinsaure Silber enthält 1 Molekül Krystallwasser. Es ist lichtempfindlich und leicht zersetzlich.

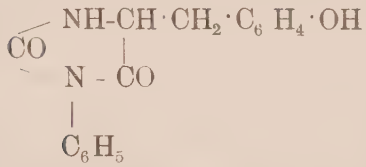
Analyse:

0,3331 g gaben bei 105° getrocknet 0,0140 g H_2O und nach dem Glühen 0,0839 g Silber.

Gefunden: 4,20 % H_2O und 25,18 % Ag.

Berechnet für $C_{16}H_{15}N_2O_4\ Ag + H_2O$ = 4,23 % H_2O und 25,43 % Ag.

α-p-Oxybenzyl-γ-Phenyl-Hydantoin.



Dieser Körper liess sich nicht, wie die analoge Phenylhydantoinessigsäure, mit verdünnter Salzsäure, sondern nur mit verdünnter Schwefelsäure aus seiner Hydantoinsäure herstellen.

Mit dieser wurde also die α-p-Oxybenzyl-γ-Phenyl-hydantoinsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei schied sich zunächst das Hydantoin als harzartige Masse ab, krystallisierte dann aber in schönen, langen Nadeln, die sich leicht aus heissem Wasser umkrystallisieren liessen.

Das α-p-Oxybenzyl-γ-Phenyl-Hydantoin bildet lange, zu Büscheln vereinigte weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 184°.

Analyse:

0,2183 g gaben 0,5434 g CO_2 und 0,0988 g H_2O.

0,2205 g gaben bei 732 mm Druck uud 17,5° = 20.5 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_3$
C 67,88%	68,08%
H 5,02%	4,96%
N 10,25%	9,93%

V. Versuch m-Phenylureidobenzoesäure in eine Hydantoinartige Verbindung überzuführen.

Die m-Phenylureidobenzoesäure wurde nach der von C. Paal[1]) gegebenen Vorschrift dargestellt.

Die Säure wurde mit 20 und 30% Salzsäure abgedampft, ferner mit Acetylchlorid auf dem Wasser-

[1]) Ber. d. chem. Ges. XXVII, 979.

bade offen und im Bombenrohr erhitzt, in allen Fällen trat völlige Zersetzung unter Verkohlung ein.

Dann wurde die Säure mit Essigsäureanhydrid 2—3 Stunden am Steigrohr zum Sieden erhitzt. Die in Wasser und Salzsäure sehr schwer lösliche Säure ging hierbei leicht in Lösung. Die Flüssigkeit wurde dann mit Wasser versetzt und eingedampft Es hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, der aus heissem Wasser umkrystallisiert wurde. Der Körper bildet moosartig verzweigte Nädelchen vom Schmelzpunkt 240—244°.

Analyse:

0,1394 g gaben 0,3098 g CO_2 und 0,0659 g H_2O.

0,1658 g gaben bei 734 mm Druck und 12,0° 11,4 ccm N.

Gefunden 60,67 % C, 5,21 % H, 7,88 % N.

Es hatte also nicht eine einfache Wasserabspaltung stattgefunden, denn für den erwarteten Körper $C_{14}H_{10}N_2O_2$ sind berechnet 70,58 % C, 4,20 % H und 11,76 % N, sondern es war die gleiche Zersetzung eingetreten die Aschan[1]) bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den entsprechenden Sulfoharnstoff beobachtet hatte.

Der Harnstoff zerfällt nämlich wieder in seine Componenten Phenyl-i-cyanat und Metaaminobenzoesäure und letztere tritt mit dem Essigsäureanhydrid zu Acetaminobenzoesäure zusammen.

$$CO\begin{matrix}NH\cdot C_6H_4\cdot COOH\\ NH\cdot C_6H_5\end{matrix} + (CH_3CO)_2O =$$
$$CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot COOH + C_6H_5NCO + CH_3COOH.$$

Für Acetaminobenzoesäure $C_9H_9NO_3$ sind berechnet 60,33 % C, 5,03 % H und 7,82 % N, Werte die mit obiger Analyse übereinstimmen. Der Schmelzpunkt

[1]) Ber. d chem. Ges. XVII, 429.

wird in der Literatur sehr verschieden angegeben: G. C. Forster, Ann. 117 p. 168 gibt an 220—230°, ebenso Ladenburg, Handwörterbuch II pag. 181. Aschan (l. c.) dagegen 238—240° und Cohn, Z. f. phys. Ch. 17 p 289 sogar 248°. Diesen Angaben kommt der von mir gefundene Schmelzpunkt ebenfalls nahe.

VI. Einwirkung von Phenyl-i-cyanat auf die durch alkalische Hydrolyse erhaltenen Spaltungsprodukte des Caseins.

Um die Einwirkung des Phenyl-i-cyanats auf die Spaltungsprodukte des Caseins zu studieren, wurden zunächst diese selbst nach der von C. Paal und P. Elten[1]) angegebenen Methode dargestellt.

Es gelangte käufliches Casein (von E. Merk, Darmstadt) zur Verwendung.

In einem geräumigen Kolben wurden 8 g Aetznatron in 400 g Wasser gelöst, der Lauge 50 g Casein zugesetzt und das Gemisch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt.

Die entstandene Lösung wurde durch einen Heisswassertrichter filtriert und die so erhaltene klare Flüssigkeit in einer flachen Schale zum Erkalten bei Seite gestellt. Es entstand eine klare Gallerte Diese wurde mit einem Spatel in kleine quadratische Stücke zerschnitten und mit kaltem Wasser ausgelaugt. Hierdurch wurde ein gelatinierender in Wasser unlöslicher Körper von nicht gelatinierenden löslichen Substanzen getrennt. Die so erhaltene Lösung wurde mit Essigsäure neutralisiert, auf dem Wasserbade eingeengt und dann so lange mit Essigsäure versetzt, als noch eine Abscheidung des in Säure unlöslichen, von C. Paal Protalbinsäure genannten Körpers stattfand. Die

[1]) Diss. Erlangen 1901.

Protalbinsäure schied sich zunächst in Form gelblich weisser Flocken ab, die sich jedoch bald zu einer gelbbraunen, extraktartigen Masse zusammenballten.

Caseoprotalbinsaures Natrium.

Da beabsichtigt war, das Phenyl-i-cyanat auf das Natriumsalz der Caseoprotalbinsäure einwirken zu lassen, so wurde die Säure gleich hierauf verarbeitet. Sie wurde in überschüssiger Natronlauge gelöst und solange dialysiert, bis sich im Diffusionswasser durch Silbernitrat kein Natriumhydrooxyd mehr nachweisen liess, dann wurde der Inhalt des Dialysators in einer flachen Porzellanschale auf dem Wasserbade eingeengt und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene caseoprotalbinsaure Natron bildete eine gelblich braune, hornartige Masse, die sich leicht zu einem gelben Pulver verreiben liess.

Bei der Analyse ergab 0,3506 Substanz 0,0428 g $Na_2 SO_4$. Das Salz enthielt also 3,95 % Na.

Caseolysalbinsaures Natrium.

Der durch Essigsäure nicht gefällte Anteil des hydrolysierten Caseins wurde mit Natronlauge neutralisiert und auf dem Wasserbade eingeengt. Dann wurde die Flüssigkeit stark alkalisch gemacht und der Dialyse unterworfen, bis sich im Diffusionswasser durch Silbernitrat kein Natriumhydrooxyd mehr nachweisen liess. Alsdann wurde der Inhalt des Dialysators filtriert, auf dem Wasserbade eingedampft und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Ich erhielt so den von C. Paal Caseolysalbinsaures Natrium genannten Körper in Form einer gelben, leicht zerreiblichen, hygroskopischen Masse.

Bei der Analyse ergaben 0,2855 g Substanz 0,0731 g $Na_2 SO_4$, entsprechend einem Natriumgehalt von 8,33 %.

Phenyl-i-cyanatlysalbinsäure

Zur Darstellung der Phenyl-i-cyanatlysalbinsäure wurden 2 g caseolysalbinsaures Natrium in 8 g Wasser gelöst und unter Schütteln und guter Kühlung solange in kleinen Mengen Phenyl-i-cyanat zugegeben, bis der stechende Geruch des letzteren nicht mehr verschwand. Dann wurde noch etwas Natronlauge zur Zersetzung des überschüssigen Phenyl-i-cyanats hinzugefügt und die Flüssigkeit nach dem Absetzen des hierbei entstandenen Diphenylharnstoffs filtriert. Die so erhaltene klare Lösung von Phenyl-i-cyanatlysalbinsaurem Natrium wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei sich die freie Phenyl-i-cyanatlysalbinsäure sehr voluminös in weissen Flocken abschied. Sie wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und auf Uhrgläsern im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die Phenyl-i-cyanatlysalbinsäure bildet gelblichweisse, leicht zerreibliche Massen, die sich leicht in Eisessig und Pyridin, schwerer in Alkohol und Aceton, lösen, in Wasser dagegen unlöslich sind.

Die Säure gab beim Erhitzen im Rohr die Sieg-fried'sche Schwefel-Trockenprobe, das heisst, ein mit Bleiacetatlösung getränkter Papierstreifen wurde geschwärzt. Sie giebt eine schwache Millon'sche und Biuretreaktion, dagegen nicht die Reaktion nach Molisch.

Analyse:

Es gaben:

I. 0,1722 g 0,3428 g CO_2 und 0,1064 g H_2O
II. 0,1702 g 0,3410 g CO_2 und 0,1045 g H_2O
I. 0,1696 g 21,8 ccm N bei 21,5° C u. 744 mm Druck
II. 0,1687 g 22,1 ccm N bei 22° C u. 742 mm Druck.

In prozentischer Uebersicht:

	I.	II.
C	54,29%	54,42%
H	6,86%	6,82%
N	14,26%	14,47%

Diese Resultate entsprechen der von P. Elten angegebenen Analyse der freien Lysalbinsäure, da Kohlenstoff eine Zunahme, Wasserstoff und Stickstoff dagegen ein Abnahme gefunden haben.

	Lysalbinsäure	Phenyl-i-cyanat-lysalbinsäure	Phenyl-i-cyanat
C	I 50,15%	54,29%	70,59%
	II 49,92%	54,42%	
H	I 7,32%	6,86%	4,20%
	II 7,54%	6,82%	
N	I 14,83%	14,26%	11,76%
	II	14,47%	

Phenyl-i-cyanatprotalbinsäure.

Die Darstellung der Phenyl-i-cyanatprotalbinsäure aus 2 g caseoprotalbinsaurem Natrium erfolgte in der gleichen Weise wie die der entsprechenden Phenyl-i-cyanatlysalbinsäure.

Sie bildet eine dunkelgelbe, leicht zerreibbare Masse, die sich leicht in Eisessig und Pyridin, schwer in Alkohol und Aceton, nicht in Wasser löst.

Sie gibt ebenfalls die Siegfried'sche Schwefelprobe, eine schwache Biuret- und Millon'sche Reaktion und keine Reaktion nach Molisch.

Analyse:

Es gaben:

I. 0,2231 g 0,4438 g CO_2 und 0,1319 g H_2O
II. 0,1449 g 0,2896 CO_2 und 0,0885 g H_2O
I. 0,1590 g 20,4 ccm N bei 21° C und 732 mm Druck
II. 0,1813 g 22,8 ccm N bei 21,5° C und 735 mm Druck.

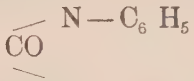
In prozentischer Uebersicht:

	I.	II.
C	54,25%	54,50%
H	6,56%	6,78%
N	14,06%	13,82%

Diese Resultate liessen sich mit den von P. Elten gemachten Angaben der Analyse der freien Protalbinsäure nicht in Einklang bringen. P. Elten hat gefunden:

	I.	II.
C	55,76	56,01
H	7,99	7,78
N	12,56	12,61

Es wäre demnach durch Eintritt der Gruppe



eine Abnahme von Kohlenstoff und eine Zunahme von Stickstoff hervorgerufen worden. Diese Abweichung liess sich vielleicht durch die verschiedene Herstellungsweise der Ausgangsmaterialien erklären. P. Elten hatte die unlösliche Caseoprotalbinsäure der Dialyse unterworfen, während für die genannten Versuche, wie oben erwähnt, das lösliche caseoprotalbinsaure Natrium dialysiert worden war.

Zum Vergleich wurde Caseoprotalbinsäure nach folgendem Verfahren dargestellt:

Die Hydrolyse des Caseins geschah wie oben angegeben. Dann wurde ebenfalls die Caseoprotalbinsäure durch Essigsäure gefällt, diese jedoch dann nicht wieder in Natronlauge gelöst sondern direkt der Dialyse unterworfen. Die braune, extraktförmige Masse wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Sie war leicht zerreiblich und nur schwach hygroskopisch.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

Es gaben:

I. 0,2114 g 0,4162 g CO_2 und 0,1343 g H_2O
II. 0,2228 g 0,4412 g CO_2 und 0,1450 g H_2O
I. 0,2169 g 27,6 ccm N bei 22° C und 737 mm Druck.
II. 0,1094 g 14,0 ccm N bei 21° C und 736 mm Druck.

	I.	II.
C	53,73%	54,00%
H	7,05%	7,23%
N	13,95%	14,10%

Mithin zeigte die so hergestellte Caseoprotalbinsäure einen geringeren Gehalt an Kohlenstoff, dagegen ein höheren an Stickstoff gegen die Caseoprotalbinsäure nach P. Elten.

Schliesslich liess ich zum Vergleich auf diese Caseoprotalbinsäure, die in einem geringen Ueberschuss von Natronlauge gelöst wurde, Phenyl-i-cyanat einwirken. Der erhaltene Harnstoff zeigte die gleichen Eigenschaften wie der oben angeführte.

Analyse:

Es gaben:

I. 0,1890 g 0,3762 g CO_2 und 0,1126 g H_2O
II. 0,1825 g 0,3640 g CO_2 und 0,1062 g H_2O
I. 0,1763 g 21,4 ccm N bei 20° C und 733 mm Druck
II. 0,1968 g 24,2 ccm N bei 20,5° C und 733 mm Druck.

	I.	II.
C	54,28%	54,39%
H	6,62%	6,46%
N	13,38%	13,53%

Es hatte also doch der Theorie entsprechend eine Zunahme an Kohlenstoff und eine Abnahme an Stickstoff und Wasserstoff stattgefunden, wenn auch in geringerem Maase als bei der Caseolysalbinsäure. Mithin dürfte die Caseoprotalbinsäure einen geringeren

Gehalt an Aminresten aufweisen als die Caseolysalbinsäure.

	Caseoprotalbinsäure	Phenyl-i-cyanat-protalbinsäure	Phenyl-i-cyanat
C	I 53,73 %	54,28 %	70,59 %
	II 54,00 %	54,39 %	
H	I 7,05 %	6,62 %	4,20 %
	II 7,23 %	6,46 %	
N	I 13,95 %	13,38 %	11,76 %
	II 14,10 %	13,53 %	

Die vorstehende Arbeit wurde im pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehren Lehrer, Herrn Professor Dr. C. Paal, für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Verfasser vorliegender Arbeit, Georg Emil Albert Zitelmann, evangelischer Konfession, wurde am 23. Dezember 1874 zu Berlin als jüngster Sohn des Kaufmanns Heinrich Zitelmann und seiner Ehefrau Anna, geb. Welle, geboren.

Von April 1881 bis März 1892 besuchte er das Köllnische Gymnasium zu Berlin, und widmete sich dann der Pharmazie. Im Sommer-Semester 1898 bezog er die Universität München und bestand ebendort im Winter-Semester 1899 die pharmazeutische Approbationsprüfung. Darauf ging er an die Universität Erlangen über, um sich weiter mit dem Studium der Naturwissenschaften, speziell der Chemie, zu beschäftigen.

Seiner Wehrpflicht genügte er von Oktober 1900—1901 als Militärapotheker in Nürnberg und Erlangen.